

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20424

(P2002-20424A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 20/00		C 0 8 F 20/00	2 H 0 2 5
4/04		4/04	4 J 0 1 5
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-209287(P2000-209287)	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成12年7月11日(2000.7.11)	(72) 発明者	新井 隆 兵庫県姫路市広畑区小坂164-26
		(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AA04 AA09 AA14 AB16 AC08 AD03 BE00 BE10 BC00 BJ10 CB14 CB41 4J015 AA01 AA04 AA06 AA07 4J100 AL03Q AL08P AL16P BA03P BA16P BC09P CA01 CA03 CA04 JA38

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物、及びフォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性、特に基板密着性に優れたフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 フォトレジスト用高分子化合物は、分子内に酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する重合開始剤を用いた重合反応により得られるビニル重合体からなる。前記重合開始剤として、例えばアゾ系ラジカル重合開始剤を使用できる。前記酸素原子含有基として、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換オキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、置換又は無置換カルバモイル基、ヒドロキシイミノ基、置換オキシイミノ基、ニトロ基などが挙げられる。また、前記ビニル重合体として、例えば、(メタ)アクリル系モノマーの単独若しくは共重合体又は(メタ)アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する重合開始剤を用いた重合反応により得られるビニル重合体からなるフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項2】 重合開始剤がアゾ系ラジカル重合開始剤である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 酸素原子含有基が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換オキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、置換又は無置換カルバモイル基、ヒドロキシイミノ基、置換オキシイミノ基又はニトロ基である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 ビニル重合体が(メタ)アクリル系モノマーの単独若しくは共重合体又は(メタ)アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項5】 ビニル重合体を構成する単量体の少なくとも一部が多環の非芳香族性環式基を分子内に有する単量体である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項6】 ビニル重合体を構成する単量体の少なくとも一部が多環の非芳香族性環式基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステルである請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項7】 請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含むフォトレジスト組成物。

【請求項8】 請求項7記載のフォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用高分子化合物とフォトレジスト組成物、並びに該フォトレジスト組成物を用いた半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 半導体製造工程で用いられるレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていないわけではない。該レジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調整するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】 近年、半導体集積回路は集積化が進みLSIやVLSIが実用化されており、これに伴って最小パ

ターンはサブミクロン領域に及び、さらに微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作製し、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後前記レジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。そしてこれに使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い波長の短い遠紫外線や電子線、X線等が使用されるようになってきた。

【0004】 そのため、特にエキシマレーザー(波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー)を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。従来のレジストはフェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが多いが、これらの材料は芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性には優れているものの、KrFレーザー波長に対しては透明性が低く、ArFレーザー波長に至っては不透明である。このため、従来の樹脂を用いては微細パターンを得ることはできなかった。

【0005】 一方、最近、酸触媒と化学増幅効果を利用した高感度レジストについて、各種の提案がなされている。より具体的には、(1)活性光線(紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線、X線、各種レーザー光など)の照射により酸を発生する光酸発生剤と、(2)酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体との組み合わせからなるレジスト組成物が注目されている。このレジスト組成物から形成されたレジスト膜に活性光線を照射すると、被照射部分において、光酸発生剤から酸が生成し、この酸の作用を受けて、重合体中の酸に対して不安定な反復的に存在する基が分解されて極性基が生成する。これによって、レジスト膜の露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな変化が生じる。すなわち、露光領域の重合体は極性基が形成されてアルカリ可溶となるため、アルカリ水溶液や極性溶媒で現像することにより露光領域が選択的に除去される。一方、未露光領域の重合体は無極性であるため、無極性溶媒で現像すると未露光領域が選択的に除去される。したがって、現像液を選択することにより、ポジ型、ネガ型の何れにも使用可能となる。多くの場合、現像液としてアルカリ水溶液を用いることにより露光領域を除去している。なお、重合体中の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基は保護されたアルカリ水溶性基であって、酸により重合体から脱離可能な基であることから、保護基と称されている。光酸発生剤から生成した酸の作用によりこの保護基の脱離反応(開裂反応)が生じるが、この反応に伴って、新たに酸が再生されるため、このレジスト組成物は化学増幅型となり、高感度である。

【0006】最近、エキシマ光に対して透明なレジストとして、メタクリル酸 α -ブチル重合体が提案されているが、このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。この耐ドライエッチング性を備え、さらにKrFレーザー、ArFレーザーの波長に対して透明性を持つものとして、脂環式基を有する重合体を用いた化学増幅型レジストが報告されている(特開平4-39665号公報、特開平5-257284号公報、特開平5-265212号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報など)。前記脂環式基に対応する脂環式炭化水素環として、ノルボルネン、バーヒドロアントラセン、シクロヘキサン、トリシクロデカン、アダマンタンなどが望ましい。

【0007】しかしながら、上記の脂環式基を有する重合体を用いた化学増幅型レジストにおいては、耐ドライエッチング性を付与する脂環式基が、その組成比の増加につれて重合体の疎水性を高めるとともに剛直性をも増大させる。このため、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースにしたレジスト並のドライエッチング耐性が得られる組成比、例えば脂環式基を有する構造単位が50モル%以上の領域では、高い疎水性に加え、その硬さのために触媒であるプロトン酸の拡散が妨げられ、増幅率が低下し、結果として生成するカルボン酸量が減少し、現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するという問題があった。

【0008】また、これらのレジストは密着性に乏しく、脂環式基の導入によりレジスト膜が硬くなるため、レジスト膜にかかる歪みが大きくなって剥がれやすくなる。このため安定したパターン特性を得ることができないという問題もあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性、特に基板密着性に優れたフォトレジスト用高分子化合物と、この高分子化合物を含むフォトレジスト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、安定したパターン特性を得ることができるフォトレジスト組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造の重合開始剤を用いて得られるビニル重合体をフォトレジスト用樹脂として用いると、アルカリ可溶性や基板密着性等のレジスト特性、特に基板密着性が劇的に改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、分子内に酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する重合開始剤を用いた重合反応により得られるビニル重合体からなるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。前記重合開始剤として、例えばアゾ系ラジカル重合開始剤を使用

できる。前記酸素原子含有基として、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換オキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、置換又は無置換カルバモイル基、ヒドロキシイミノ基、置換オキシイミノ基、ニトロ基などが挙げられる。前記ビニル重合体として、例えば、(メタ)アクリル系モノマーの単独若しくは共重合体又は(メタ)アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体が例示される。前記ビニル重合体を構成する単量体の少なくとも一部は多環の非芳香族性環式基を分子内に有する単量体、例えば多環の非芳香族性環式基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステルであってもよい。

【0012】本発明は、また、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含むフォトレジスト組成物を提供する。本発明は、さらに、上記のフォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、分子内に酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する重合開始剤を用いた重合反応により得られるビニル重合体からなる。このビニル重合体は単独重合体又は共重合体(ランダム重合体、交互重合体、ブロック重合体等)の何れであってもよい。また、前記フォトレジスト用高分子化合物は、前記ビニル重合体の1種又は2種以上で構成されていてもよく、前記ビニル重合体の1種又は2種以上と他の重合体とで構成されていてもよい。

【0014】前記重合開始剤における酸素原子含有基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換オキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、置換又は無置換カルバモイル基、ヒドロキシイミノ基、置換オキシイミノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0015】前記置換オキシ基には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 α -ブチルオキシ基等のアルコキシ基(特に、 C_{1-4} アルコキシ基)；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基(特に、 C_{1-4} 脂肪族アシルオキシ基、芳香族アシルオキシ基)；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基(特に、 C_{1-4} アルコキシカルボニルオキシ基)；フェノキシカルボニルオキシ基等のアリールオキシカルボニルオキシ基；ベンジルオキシカルボニルオキシ基等のアラルキルオキシカルボニルオキシ基などが含

まれる。前記置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチロキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（特に、C₁₋₄アルコキシカルボニル基）；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ベンジロキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基などが含まれる。

【0016】前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基等の脂肪族アシル基（特に、C₁₋₆脂肪族アシル基）；ベンゾイル基等の芳香族アシル基；シクロヘキサノイル基等の脂環式アシル基；ピリジニルカルボニル基等の複素環式アシル基などが挙げられる。

【0017】置換又は無置換カルバモイル基としては、例えば、カルバモイル基；メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基等のモノ又はジアルキルカルバモイル基（特に、モノ又はジC₁₋₄アルキルカルバモイル基）；1-ピロリジニルカルボニル基、ピペリジノカルボニル基、モルフォリノカルボニル基等の環状アミノカルボニル基などが挙げられる。前記置換オキシイミノ基には、例えば、メトキシイミノ基、エトキシイミノ基等のアルコキシイミノ基（特に、C₁₋₄アルコキシイミノ基）；フェノキシイミノ基等のアリールオキシイミノ基；ベンジロキシイミノ基等のアラルキルオキシイミノ基などが含まれる。

【0018】前記置換若しくは無置換アミノ基としては、例えば、アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基（特に、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基）；1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、モルフォリノ基等の環状アミノ基などが挙げられる。

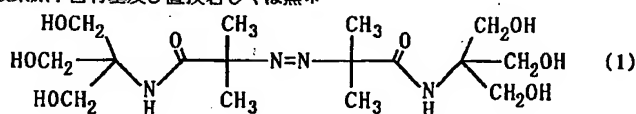
【0019】上記の酸素原子含有基及び置換若しくは無*

*置換アミノ基の中でも、酸素原子含有基、特にヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましい。重合開始剤の種類としては、分子内に（特に、末端に）酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する開始剤であれば特に限定されないが、その代表的な例はアゾ系ラジカル重合開始剤である。

【0020】前記アゾ系ラジカル重合開始剤の具体的な例として、例えば、下記式（1）で表される2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕〔例えば、和光純薬（株）製、商品名「VA-080」〕、式（2）で表される2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔2-（ヒドロキシブチル）〕プロピオンアミド〕〔例えば、和光純薬（株）製、商品名「VA-085」〕、式（3）で表される2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕〔例えば、和光純薬（株）製、商品名「VA-086」〕、式（4）で表される2, 2'-アゾビス〔2-〔1-（2-ヒドロキシエチル）-2-イミダゾリン-2-イル〕プロパン〕ジヒドロクロリド、式（5）で表される2, 2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕、式（6）で表される2, 2'-アゾビス〔2-メチルプロピオンアミドオキシム〕、式（7）で表される4, 4'-アゾビス〔4-シアノ吉草酸〕〔例えば、大塚化学（株）製、商品名「ACVA」〕、式（8）で表されるジメチル2, 2'-アゾビス〔2-メチルプロピオネート〕、式（9）で表される1, 1'-アゾビス〔1-アセトキシ-1-フェニルエタン〕などが挙げられる。なお、式（5）中、mは自然数を示す。

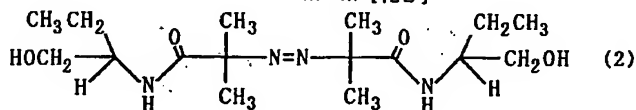
【0021】

【化1】



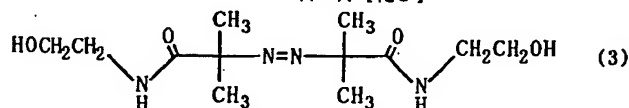
【0022】

※ ※ 【化2】

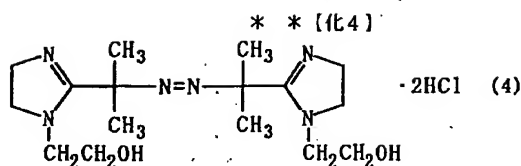


【0023】

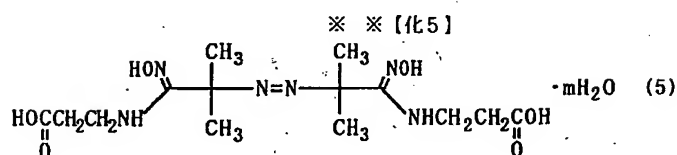
★ ★ 【化3】



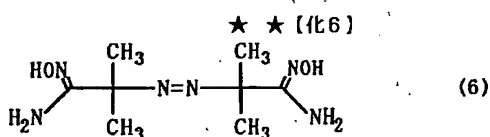
【0024】



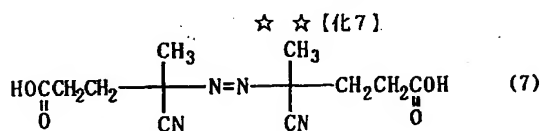
【0025】



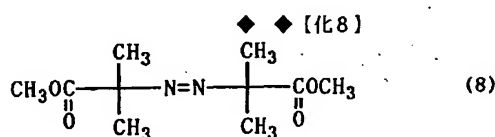
【0026】



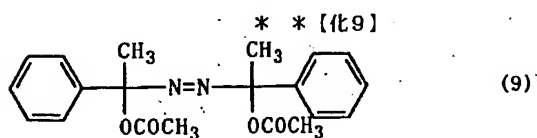
【0027】



【0028】



【0029】

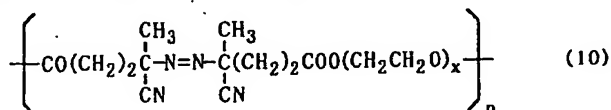


【0030】これらの開始剤うち、式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される化合物は分子内にヒドロキシル基を有し〔式(1)、(2)、(3)の化合物は、さらに置換カルボニル基を有する〕、式(5)及び(7)で表される化合物は分子内にカルボキシル基を有し〔式(5)の化合物は、さらに、置換アミノ基及びヒドロキシイミノ基を有する〕、式(6)で表される化合物は分子内にアミノ基(及びヒドロキシイミノ基)を有し、式(8)で表される化合物は分子内に置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基)を有し、式(9)で表される化合物は分子内に置換オキシ基(アシロキシ基)を有している。

※【0031】また、分子内にオキシカルボニル基(—C(=O)—)を有する高分子開始剤(例えば、アゾ系高分子開始剤)も本発明における重合開始剤に含まれる。このような高分子開始剤として、例えば、下記式(10)で表される化合物〔例えば、和光純薬(株)製、商品名「VPE-0201」〕、式(11)で表される化合物〔例えば、和光純薬(株)製、商品名「VPE-0601」〕などが挙げられる。なお、式(10)、(11)中、n及びxは自然数を示す。

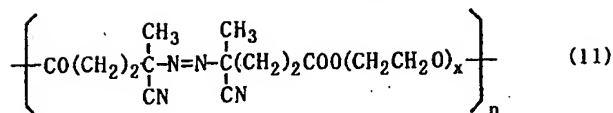
【0032】

【化10】



【0033】

* * 【化11】



【0034】本発明において、前記ビニル重合体としては、ビニル重合可能なモノマーの単独又は共重合体であればよいが、特に、(メタ)アクリル系モノマーの単独若しくは共重合体又は(メタ)アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体が好ましい。中でも、ビニル重合体として、構成単量体の少なくとも一部【例えば、10モル%以上(10~95モル%程度)、好ましくは20モル%以上(20~90モル%程度)、さらに好ましくは30モル%以上(30~90モル%程度)】が多環の非芳香族性環式基を分子内に有する単量体、特に、多環の非芳香族性環式基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0035】前記多環の非芳香族性環式基としては、アダマンタン環、ビシクロ[2.2.2]オクタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,8}]ドデカン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、イソボルナン環、ヒナン環、ノルピナン環、ボルナン環、デカリン環(バーヒドロナフタレン環)、バーヒドロアントラセン環、バーヒドロフェナントレン環、バーヒドロアセナフテン環、バーヒドロフェナレン環、バーヒドロフルオレン環、バーヒドロインデン環等の2~4環程度の多環脂環式炭化水素環(橋かけ環式炭化水素環)に対応する多環脂環式基;4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{2,4}]ウンデカン-5-オン環等の酸素原子等のヘテロ原子を含有する2~4環程度の多環の複素環に対応する多環複素環式基が挙げられる。なお、前記多環複素環式基は、複数の環のうち少なくとも1つの環にヘテロ原子が含まれていればよい。

【0036】前記多環の非芳香族性環式基の環には1又は2以上(例えば1~4個程度)の置換基が結合していてもよい。このような置換基として、例えば、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素原子)、アルキル基(メチル、エチル、イソプロピル基などのC₁₋₆アルキル基、特にC₁₋₄アルキル基など)、シクロアルキル基、アリール基(フェニル基、ナフチル基など)、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基などのC₁₋₆アルコキシ基、特にC₁₋₄アルコキシ基など)、アシルオキシ基(アセチルオキシ、プロピオニルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基などのC₁₋₆脂肪族アシルオキシ基、特にC₁₋₄脂肪族アシルオキシ基など)、カルボキシ基、カルボキシメチル基、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロ

ポキシカルボニル、t-ブチルオキシカルボニル基などのC₁₋₆アルコキシカルボニル基、特にC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、シクロアルキルオキシカルボニル基(シクロヘキシルオキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(フェニルオキシカルボニル基など)、アラールオキシカルボニル基(ベンジルオキシカルボニル基など)、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、環にC₁₋₆アルキル基等の置換基を有していてもよい2-オキソテトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基(カルバモイル基;メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル基などのモノ又はジC₁₋₆アルキルカルバモイル基など)、アシル基(アセチル、プロピオニル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基、特にC₁₋₄脂肪族アシル基など)、オキシ基、置換又は無置換アミノ基(アミノ基;メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ基などのモノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基、特にモノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基など)、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。前記ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基、カルボキシメチル基、アミノ基は慣用の保護基により保護されていてもよい。

【0037】前記多環の非芳香族性環式基を分子内に有する単量体の代表的な例として、アダマンタン環を有する単量体を例にとると、例えば、1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5-ジメチルアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1,3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1,3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1,3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボ

キシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、3-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、7-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタンなどのアダマンタン環の橋頭位に(メタ)アクリロイルオキシ基が結合しているアダマンタン誘導体; 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチルアダマンタンなどのアダマンタン環の橋頭位以外の炭素原子に(メタ)アクリロイルオキシ基が結合しているアダマンタン誘導体; 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタンなどのアダマンタン環の橋頭位に(メタ)アクリロイルオキシアルキル基が結合しているアダマンタン誘導体などが挙げられる。これらのアダマンタン誘導体は、例えば、対応するアダマンタン骨格を有するアルコールと(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを慣用のエステル化反応に付すことにより製造することができる。

【0038】アダマンタン環以外の多環の非芳香族性環式基を分子内に有する単量体の例としては、上記のアダマンタン環を有する単量体に対応する化合物、例えば、多環の非芳香族性環の橋頭位に(メタ)アクリロイルオキシ基が結合している化合物[例えば、1-(メタ)ア

クリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{2,4}]ウンデカン-5-オンなど]、多環の非芳香族性環の橋頭位以外の炭素原子に(メタ)アクリロイルオキシ基が結合している化合物[例えば、8-ヒドロキシメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、4-ヒドロキシメチル-8-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、4-(メタ)アクリロイルオキシメチルトetraシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]ドデカン、2-(メタ)アクリロイルオキシノルボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシイソボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシメチルノルボルナンなど]、多環の非芳香族性環の橋頭位に(メタ)アクリロイルオキシアルキル基が結合している化合物などが挙げられる。前記ビニル重合体を構成する(メタ)アクリル系モノマーとしては、上記の多環の非芳香族性環式基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステルのほか、例えば、(a)(メタ)アクリル酸 ϵ -ブチルなどの ϵ -ブチルオキシカルボニル基を有する単量体、(b)(メタ)アクリル酸2-テトラヒドロピラニルなどの2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基を有する単量体、(c)(メタ)アクリル酸2-テトラヒドロフラニルなどの2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基を有する単量体、(d)2-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4,4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,4,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,4,4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,3,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,3,4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3,3,4,4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2,3,3,4,4-ペンタメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4,4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3,4,4-トリメチル- γ -ブチロラクトンなどの γ -ブチロラクトン環を有する単量体、(e)(メタ)アクリル酸4-オキソシクロヘキシルなどのシクロヘキサン環などの単環の非芳香族性環式基(脂環式基、複素環式基)を有する

単量体、(f) (メタ) アクリル酸などが挙げられる。

【0039】また、前記(メタ) アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーとして、例えば、(g) スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体、(h) 無水マレイン酸、(i) ノルボルネン、5-ヒドロキシ-2-ノルボルネン、5-*tert*-ブトキシカルボニルノルボルネン、5-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ノルボルネン、5-(2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) ノルボルネン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン-8-エン-5-オン、3-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン-8-エン-4-オン、5-オキサトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン-9-エン-6-オン、4-オキサトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン-9-エン-5-オン、4-オキサペンタシクロ[6.5.1.1^{2,11}.0^{2,6}.0^{3,12}]ペンタデカン-10-エン-5-オン、3-オキサペンタシクロ[6.5.1.1^{2,12}.0^{2,6}.0^{3,11}]ペンタデカン-10-エン-4-オン、5-オキサペンタシクロ[6.6.1.1^{2,13}.0^{2,7}.0^{3,14}]ヘキサデカン-11-エン-6-オン、4-オキサペンタシクロ[6.6.1.1^{2,13}.0^{2,7}.0^{3,14}]ヘキサデカン-11-エン-5-オンなどのノルボルネン誘導体又はその類縁体(ノルボルネン環に1又は2以上の非芳香族性又は芳香族性の炭素環又は複素環が縮合している化合物)などが挙げられる。

【0040】前記ビニル重合体を得る際の重合方式は溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の何れであってもよいが、溶液重合が特に好ましい。溶液重合に使用する溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン極性溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0041】重合系内には重合開始剤とともに連鎖移動剤を存在させてもよい。連鎖移動剤としては慣用のものを使用できる。重合開始剤は、単量体と混合して系内に供給してもよく、単量体とは別個に系内に供給してもよい。また、重合開始剤は重合初期に反応系内に一括して添加してもよく、逐次的に添加してもよい。

【0042】重合は、通常、攪拌下で行われる。攪拌は攪拌翼や攪拌子を回転させることにより行うことができる。回転は一定の速度で行うのが好ましい。

【0043】重合温度は、重合方式によっても異なるが、例えば40～150℃、好ましくは50～100℃程度である。重合時間は、例えば1～24時間、好まし

くは3～15時間程度である。

【0044】ビニル重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは3,000～100,000、さらに好ましくは5,000～80,000程度であり、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは7.0以下、さらに好ましくは6.0以下である。重量平均分子量及び分散度が上記範囲内にある場合にはレジスト用溶剤に対する溶解性が良好であり、化学増幅型レジストの基材高分子として有利である。重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)が大きすぎると、レジスト膜が白濁したり、あるいは感度や解像度などのレジスト特性が低下する傾向を示す。なお、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、屈折率(RI)を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミションクロマトグラフィー(GPC)により、スチレン換算の値として得ることができる。ビニル重合体の重量平均分子量や分散度は、単量体の種類や組成比、重合開始剤の種類や量、重合温度や重合時間等を適宜選択することにより調整することができる。

【0045】こうして得られるビニル重合体は、高分子主鎖の少なくとも片末端に、前記重合開始剤に由来する酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基を有する。そのため、このビニル重合体をフォトレジスト用樹脂として用いると、上記酸素原子含有基又は置換若しくは無置換アミノ基により、基板に対する密着性が大幅に増大するとともに、アルカリ可溶性も向上する。

【0046】本発明のフォトレジスト組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物(感光性高分子化合物)のほか、光酸発生剤、溶媒、及び必要に応じて各種添加剤を含んでいる。フォトレジスト組成物は酸のクエンチャーとしてアミン類を含んでいてもよい。

【0047】前記光酸発生剤としては、露光光を照射することにより酸を発生するものであれば特に限定されず、慣用乃至公知の光酸発生剤を使用できる。例えば、光酸発生剤として、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートな

どが挙げられる。光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0048】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記フォトレジスト用高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記フォトレジスト用高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0049】前記溶媒としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類等の有機溶媒、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0050】上記フォトレジスト組成物は半導体の製造用に好適に使用できる。すなわち、例えば、前記フォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0051】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト組成物の塗布は、例えば、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μm 、好ましくは0.3~2 μm 程度である。

【0052】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000 mJ/cm^2 、好ましくは10~500 mJ/cm^2 程度である。

【0053】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により前記フォトレジスト用高分子化合物のうち酸脱離性基が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシ基等が生成する。本発明のフォトレジスト組成物は、特に基板密着性に優れるため、安定したパターン特性を得ることができる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、高分子化合物が特定構造の重合開始剤を用いた重合反応により得られたビニル重合体で構成されているので、レジスト特性、特に基板密着性が著しく改善される。そのため、レジスト膜の剥離が起こらず、高解像度の微細パターンを安定して得ることができる。

【0055】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、物性の測定方法は、次の通りである。

【0056】(1) 重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)

重合体の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、屈折率計(RI)を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量として求めた。カラムとして、昭和電工(株)製のカラム「E-800」を4本直列につないだものを用い、カラム温度40℃、RI温度40℃、テトラヒドロフランの流速0.8ml/分の測定条件で測定した。分散度(Mw/Mn)は、これらの測定値から算出した。

【0057】(2) 基板密着性

スピンコーターを用いてシリコン基板上に形成したレジスト膜の密着性をJIS 5400に規定の著盤目法試験に従って評価した。この場合、著盤目法の切り傷として、すきま間隔=2mm、ます目数=25に設定した。また、著盤目試験の評価点数も同様にJIS 5400/JISD 0202/著盤目法試験に従った。

評価点数10：切り傷1本ことが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の1目1目にはがれがない。評価点数8：切り傷の交点にわずかなはがれがあって、正方形の1目1目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内である。

評価点数6：切り傷の両側と交点とにはがれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%である。

評価点数4：切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%である。

評価点数2：切り傷によるはがれの幅は4点より広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%である。

評価点数0：はがれの面積は、全正方形面積の65%以上である。

【0058】実施例1

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)〔和光純薬(株)製、商品名「VA-080」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)0.5gを得た。回収したポリマーをGP

C分析したところ、Mwが58,000、分散度(Mw/Mn)が4.20であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数8であった。

【0059】実施例2

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド)〔和光純薬(株)製、商品名「VA-085」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)1.5gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが15,000、分散度(Mw/Mn)が3.30であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数6であった。

【0060】実施例3

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)〔和光純薬(株)製、商品名「VA-086」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)1.7gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが9,000、分散度(Mw/Mn)が2.40であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数6であった。

【0061】実施例4

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)〔大塚化学(株)製、商品名「ACV A」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液

を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)1.8gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが12,000、分散度(Mw/Mn)が2.90であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数8であった。

【0062】比較例1

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)〔和光純薬(株)製、商品名「V-59」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)2.0gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が2.30であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数0であった。

【0063】比較例2

三角フラスコにアダマンタンアクリレート(=1-アクリロイルオキシアダマンタン)2.34g(10.0mmole)、*t*-ブチルアクリレート1.28g(10.0mmole)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)〔和光純薬(株)製、商品名「V-65」〕0.35gを入れ、メタノール35.0gに溶解(懸濁)させてモノマー溶液とした。このモノマー溶液を、還流管および3方コックを備えた100mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別した。さらにもう一度再沈精製操作を行うことにより目的とする樹脂(共重合体)2.1gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mwが7800、分散度(Mw/Mn)が2.50であった。得られたポリマーの基板密着性を評価したところ、評価点数0であった。上記の結果を表1にまとめた。

【0064】

【表1】

表 1

	Mw	Mw/Mn	基板密着性
実施例 1	58,000	4.2	8
実施例 2	15,000	3.3	6
実施例 3	9,000	2.4	6
実施例 4	12,000	2.9	8
比較例 1	8,000	2.3	0
比較例 2	7,800	2.5	0

【0065】表1より、特定の官能基を有する開始剤を用いた実施例1～4の樹脂をフォトレジスト用組成物に

用いると、基板密着性が飛躍的に向上することが分かる。